

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-254359

(43)Date of publication of application : 06.11.1987

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 61-096835

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.04.1986

(72)Inventor : MITSUYASU KIYOSHI

TSURUTA SHINJI

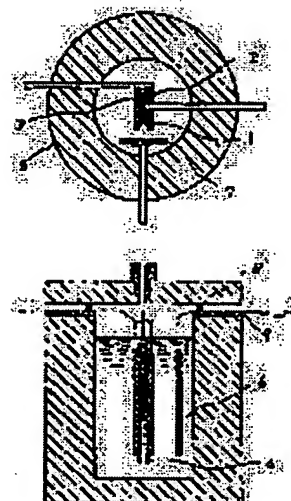
KANDA MOTOI

(54) HYDROGEN CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the decrease in the capacity during storage by coating a separator with polyvinyl alcohol (PVA) or Na-carboxymethyl cellulose (CMC).

CONSTITUTION: A separator 4 is coated with polyvinyl alcohol (PVA) or Nacarboxymethyl cellulose (CMC) by, for example, dissolving PVA into distilled water into which the separator is immersed and then lifted through a slit to be dried. By this procedure, hydrogen molecules on the surface of hydrogen storage alloy is prevented from dissolving into electrolytic solution and diffusing through the electrolytic solution toward a positive electrode. Thus the decrease in the capacity during storage is prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or]

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-254359

⑤ Int.Cl.⁴

H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

Z-6728-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 水素電池

⑰ 特 願 昭61-96835

⑱ 出 願 昭61(1986)4月28日

⑲ 発 明 者	光 安	清 志	川崎市幸区小向東芝町1	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 発 明 者	鶴 田	慎 司	川崎市幸区小向東芝町1	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 発 明 者	神 田	基	川崎市幸区小向東芝町1	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 東 芝		川崎市幸区堀川町72番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 則近 憲佑		外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

水 素 電 池

2. 特許請求の範囲

内部に電解液が保有される容器と、

水素吸蔵合金を主要構成材料とし前記電解液中に浸漬される負極と、

間にセパレータを介して前記負極に対向して前記電解液中に浸漬される正極とを有する水素電池において、

前記セパレータにポリビニルアルコール又はNa-カルボキシメチルセルロースが塗布されていることを特徴とする水素電池。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

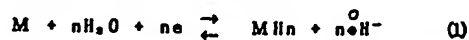
(産業上の利用分野)

本発明は、水素吸蔵合金を用いた水素電池の特性改善に係り、詳しくは水素電池の貯蔵時における容量低下を改善したセパレータに関する。

(従来の技術)

水素吸蔵合金を主要構成材とする水素電池がエネルギー密度が大きいという事で注目されている。

上記水素吸蔵合金は、多量の水素を可逆的に吸収、放出する能力を有しており、また電解液中においても電気化学的方法により、水素の吸収および放出が可能である。この反応の反応式を(1)式に示す。式中Mは水素吸蔵合金を



示す。すなわち、電解液中においては、電解液の水が電気分解された時に発生する水素を水素吸蔵合金が吸収し、その吸収された水素は放出時に電解液中の水酸基と反応して水にもどるのである。上記反応を二次電池の負極に応用したのが水素電池である。

(発明が解決しようとする問題点)

上記水素電池の問題点の一つに貯蔵中の電池容量の低下がある。

(1)式では、電気化学的に水素吸蔵合金中に水素を吸収、放出される式を示したがこの反応で、電気化学反応が関与する部分は、水の電気分解および水素と水酸基の反応であり、水素吸蔵合金表面

の水素が水素吸蔵合金中に入る反応と、合金中の水素が合金表面に出て来る反応には関与せず、これらの反応は、水素吸蔵合金表面の水素濃度の多少により決るものである。すなわち、水の電気分解時には、水素吸蔵合金表面の水素濃度が増加しそのため水素が合金中に入り、水素が水酸基と反応する際には、水素吸蔵合金表面の水素濃度が低下するため合金中から水素が出てくるのである。

従って、貯蔵中に水素吸蔵表面の水素が消費される状態にあれば、水素吸蔵合金中の水素は放出され容量の低下をまねく事となるが、電池内には水素との反応性の高い正極が負極のごくに設置されているため、電解液中に溶けている水素は正極に正極によって消費され、そのため水素吸蔵合金表面の水素が電解液中に溶け出し、更にその溶け出した水素が正極によって消費されるというサイクルを繰り返す。常に水素吸蔵合金表面の水素は消費される状態におかれる。そのため、水素吸蔵合金からなる水素極の容量の低下を招くとともに、正極は水素により還元され、正極容量も低下する

から水素が表面に出る過程、②の水素吸蔵合金表面の水素が電解液中に溶け出し、電解液中を正極に向かって拡散する過程、③正極に達した水素が正極と反応する過程である。これらのうちの1つの過程を抑制することにより電池の容量低下は改善されるが、本発明では、セパレータにPVA又はCMCを塗布することにより、②の水素の拡散を抑制し、よって電池の容量低下の改善を実現したものである。

(実施例)

実施例1～8

本発明の実施例を第1図を使用して説明する。

まず、水素吸蔵合金としては $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ の組成のものを用いた。これをまず、20 μm 程度の粉末とし、これにポリテトラフルオロエチレンを4重量%の割合で添加混練し、0.5mmのシート状にした。このシートを10mm×10mmにカットしてそれにニッケル網状体の集電体1を圧着した負極2と、（負極2に付いたニッケル網状体の集電体1の両面に、PVAと合金を塗布した。）正極3は寸法40mm×25mmであり、ビレン製の厚さ0.2mmの不織布のセパレータ4を介して負

こととなる。

(発明の構成)

(問題を解決するための手段)

本発明は上述した問題点を解決するためになされたものであり、内部に電解液が保有される容器と、

水素吸蔵合金を主要構成材料とし前記電解液中に浸漬される負極と、

間にセパレータを介して前記負極極に対向して前記電解液中に浸漬される正極とを有する水素電池において、

前記セパレータにポリビニルアルコール（以下PVAとする）又はNa-カルボキシメチルセロース（以下CMCとする）が塗布されていることを特徴としている。

(作用)

電池の容量低下は前述したように、水素極表面から電解液中に溶け出した水素が正極に達して消費されるために起こるが、この反応は大きく3つの過程に分けられる。すなわち①水素吸蔵合金内

荷と密着させた。これをアクリル製の電解セル5に入れ、8N KOH の電解液6を注入してOリング8及びゴムパッキン9により密閉された試験セルとした。

セパレータへのPVAの塗布の方法は、まずPVAを蒸留水に溶解し、その中にセパレータを浸してから、スリットを通して引き上げ乾燥させる方法を採用した。蒸留水に溶解したPVAの濃度は1g/l（実施例1）、5g/l（実施例2）、10g/l（実施例3）、20g/l（実施例4）の4種を用いた。

また、同様の方法でCMCを塗布したセパレータを用いた試験セルを製作した。この時のCMCの濃度はそれぞれ5g/l（実施例5）、10g/l（実施例6）、20g/l（実施例7）、30g/l（実施例8）の4種を用いた。

さらに比較例として何も塗布していないセパレータを使用して製作した試験セルを用意した。なお、いずれの場合も参照値としては、カドミウム極7を使用した。

第 1 表

	濃度 (g/g)	容量低下率 (%)
実施例 1	1 (PVA)	48
2	5 (PVA)	47
3	10 (PVA)	43
4	20 (PVA)	42
5	5 (CMC)	47
6	10 (CMC)	45
7	20 (CMC)	42
8	30 (CMC)	43
比較例	0	50

第1表に示されているようにPVA又はCMCを塗布したセパレータを使用した試験セルは、従来の行も塗布しないセパレータを使用した試験セルに比べて容量低下が小さいことが分る。

また、実施例においては、水素吸蔵合金を $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ に限定したが、本発明の効果は、上記合金のみに特定されるものではなく、水素吸蔵合金の種類としては LaNi_5 , MnNi_5 , LaMnNi_5 (Mn; ミッシュメタル, La; ランタンリッチのミッシュメタル) およびこれらのNiの一部を他の金属元素、例えばAl, Mn, Fe, Co, Ti, Cu, Zn, Zr, Cr等で置換し、三元

第1表に本発明の実施例1～8の試験セルの容量低下の測定結果を示す。試験セルでは、正極として大過剰のニッケル酸化物を用いており、結果として得られるのは水素極の容量低下である。

この容量低下の測定方法は、まず、一定の時間(1時間)と電流(30mA)による充電と、一定の電流(30mA)による端子電圧が0.9Vになるまでの放電を多数回繰り返し、放電容量が安定してから充電が安定した時点で充放電サイクルを止め、1週間25℃で貯蔵した。貯蔵後、それを放電し容量を求め貯蔵時間を設けずに放電した場合のそれぞれの電極容量を100%として、それに対する容量低下の割合を求めた。

以下余白

あるいは四元以上の合金としたもの、更に Ni_2Ni 系、 TiNi 系、 TiFe 系の合金が示されるが、格別これらにも限定されるわけではなく、本発明においては電解液中で電気化学的に発生させた水素を容易に吸蔵し、かつ放電時に容易に放出できるものであれば、いかなるものを用いても良い。

(発明の効果)

本発明の水素電池はそのセパレータにPVAあるいはCMCを塗布することにより、貯蔵中の容量低下を改善することができる。

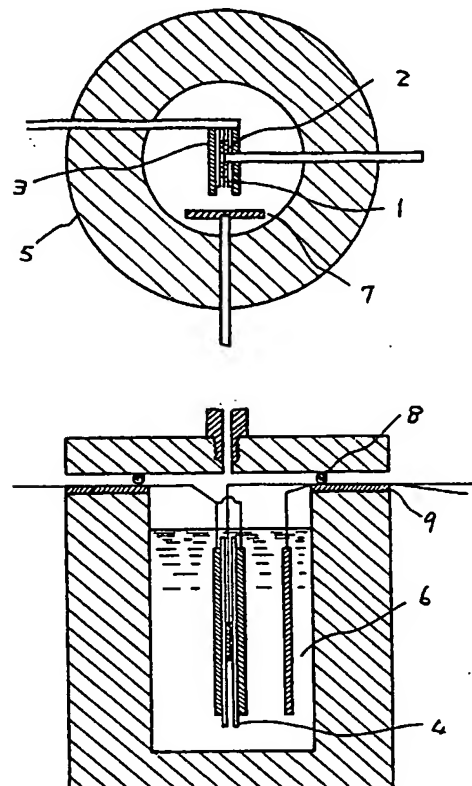
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る水素電池の試験セル模範断面図である。

- | | |
|---------------|----------|
| 1…集電体 | 2…負極 |
| 3…正極 | 4…セパレータ |
| 5…電解セル | 6…電解液 |
| 7…カドミウム極(参照極) | |
| 8…Oリング | 9…ゴムパッキン |

代理人 弁護士 則 近 藤 佑

岡 竹 花 真久男



第 1 図